

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2021.03.008

可见光诱导过渡金属催化的 C-H 功能化研究进展

李 轩, 张 敬

(武汉大学高等研究院, 湖北 武汉 430072)

[摘要] 可见光诱导过渡金属催化已成为一种新型的光催化反应, 在过去的几年中得到快速的发展. 与传统的光催化剂催化或光催化剂与过渡金属协同催化不同, 可见光诱导过渡金属催化中过渡金属络合物为唯一催化剂, 它能够吸收可见光将光能转化为化学能又参与化学键的断裂与形成, 在催化循环中起到“双重作用”. 相比于传统的基于基态过渡金属络合物参与的热反应, 可见光诱导过渡金属催化是利用激发态过渡金属络合物的反应特性, 使得反应条件更温和, 底物范围更广, 选择性更好. 本文概述了可见光诱导过渡金属催化的 C-H 功能化最新进展. 本综述内容按 C(sp³)-H 和 C(sp²)-H 功能化分类, 涉及 Pd、Co、Mn、Ir、Rh 和 Ru 金属催化剂参与的 C-H 键的远程去饱和化、烷基化、芳基化、硼基化、氨基化等反应类型.

[关键词] 光催化, 过渡金属催化, 可见光, 激发态, C-H 功能化

[中图分类号] O621.3 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2021)03-0045-09

Visible Light-Induced Transition Metal-Catalyzed C-H Functionalization

Li Xuan, Zhang Jing

(The Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Visible light-induced transition metal catalysis has become a new type of photocatalytic reaction, which has been rapidly developed in the past few years. Different from the conventional photocatalyst and photocatalyst/transition metal (TM) synergistic catalysis, transition metal complex is the only catalyst in visible light-induced transition metal catalysis. It can not only absorb visible light to convert light energy into chemical energy, but also participate in the cleavage and formation of chemical bonds, playing a dual role in the catalytic cycle. Compared with the traditional transition metal catalysis based on the thermal reaction of the ground state transition metal complex, visible light-induced transition metal catalysis utilizes the unique reactivity of excited transition metal complexes, giving milder reaction conditions, wider substrate scopes, and better selectivity. This review summarizes the latest developments in visible light-induced transition metal catalytic C-H functionalization. The content of this review is classified according to C(sp³)-H and C(sp²)-H functionalization, involving the C-H remote desaturation, alkylation, arylation, amination, borylation and other types of reactions involving Pd, Co, Mn, Ir, Rh, and Ru metal catalysts.

Key words: photocatalysis, transition metal catalysis, visible light, excited state, C-H functionalization

过渡金属催化(transition metal catalysis, TM catalysis)已发展成有机合成化学领域重要的合成策略之一, 大量基于过渡金属催化的合成方法被研究开发, 如: 催化加氢、烯烃复分解、交叉偶联、C-H 官能团化等, 并成功应用到有机小分子、天然产物、药物分子与有机材料等的合成^[1-3]. 大多数过渡金属催化方法是基于基态过渡金属络合物的反应特性而发展的热反应. 激发态的过渡金属络合物具有不同的反应特性, 可以建立新的反应模式, 而完成基态分子难以实现的转化过程, 得到了化学家们的广泛关注^[4].

近年来, 随着合成化学向“绿色化学”和“可持续技术”的发展, 可见光在有机合成化学中的应用得到快速的发展, 依据可见光在反应过程中的参与形式可以分为以下 3 类(图 1): (1) 光催化(photocatalysis, PC), 该过程利用光敏剂, 受到光激发后, 将其能量通过氧化还原、原子转移或能量转移过程传递给反应物, 使

收稿日期: 2021-04-08.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2042019kf0008).

通讯作者: 张敬, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 有机合成化学. E-mail: jzhangwhu@whu.edu.cn

之转化成产物^[5-6]。(2)光催化剂与过渡金属协同催化(photocatalyst/TM synergistic catalysis),该过程需要光敏剂作为光吸收物质,并在吸收光子能量后通过氧化还原或能量转移过程将能量传递给过渡金属催化剂,促使过渡金属催化循环的进行^[7-8]。(3)光诱导过渡金属催化(photo-induced-transition metal catalysis),该过程无需添加光敏剂,过渡金属在可见光作用下催化有机化学反应^[9-11]。不同于前两类反应过程,在整个催化循环中,过渡金属络合物既作为光敏剂又作为金属催化剂直接参与化学键形成与断裂过程,起到“双重作用”。

可见光诱导过渡金属催化作为一个新的催化反应类型,正在吸引更多的化学家的关注,成为有机合成领域的研究热点之一。本文主要介绍了可见光诱导过渡金属催化 C-H 功能化的最新进展,包含 C(sp³)-H 和 C(sp²)-H 两大类。

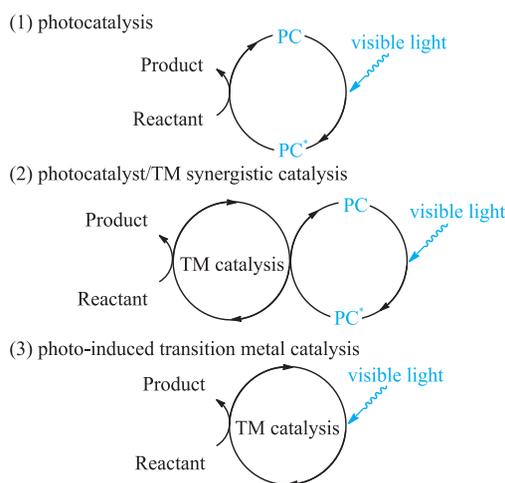


图 1 可见光催化反应途径^[5-11]

Fig. 1 Photocatalytic pathways^[5-11]

1 可见光诱导过渡金属催化的 C(sp³)-H 功能化

1.1 通过 1,n-氢原子迁移(1,n-hydrogen-atom-transfer,1,n-HAT)控制的远程 C(sp³)-H 功能化

2016 年,Parasram 等^[12]报道了 Pd 催化的烷基硅醚选择性去饱和转变为烯醇硅醚的反应(图 2)。在蓝光下,该反应以 Pd(OAc)₂ 与双齿膦配体 L1 为催化剂,于室温下将 2-碘苯基取代的烷基硅醚 1 转化为相应的

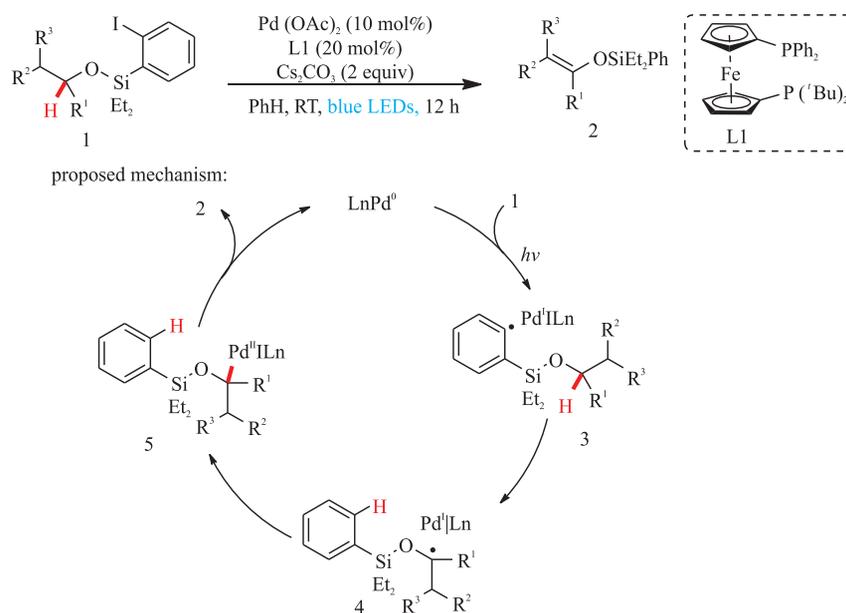


图 2 可见光诱导钯催化烷基硅醚的 1,5-HAT 去饱和化反应^[12]

Fig. 2 Visible-light-induced Pd-catalyzed 1,5-HAT desaturation of silyl ethers^[12]

烯醇硅醚 2. 反应的关键是光诱导生成杂化芳基-Pd(I) 自由基对 3, 其既具有自由基性质又具有传统钯催化的反应特性. 中间体 3 经过 1,5-HAT 过程, 形成杂化烷基-Pd(I) 自由基对 4, 经自由基氧化形成烷基 Pd(II) 络合物 5, 再 β -H 消除得到烯醇硅醚产物. 与传统方法相比, 该方法条件更加温和、适用性更广.

2017 年, Parasram 等^[13] 将反应的辅助基团从 2-碘苯硅基扩展到碘甲硅基, 使用易于安装和拆除的碘甲硅基作为辅助基团, 通过杂化烷基-Pd(I) 自由基对开启位点选择性 1, *n*-HAT (*n* = 5, 6, 7) 过程, 最终实现脂肪族醇的选择性远程去饱和化反应, 生成烯丙基、高烯丙基或高烯丙基醇. 该反应的位点选择性表现为 1,6-HAT > 1,5-HAT > 1,7-HAT.

2018 年, Chuentragool 等^[14] 又将反应的底物范围从脂肪醇拓展到脂肪胺, 合成更有价值的各种烯胺、烯丙基胺和高烯丙基胺. 采用不同的辅助基团时, 反应表现出不同的位点选择性: 2-碘代苯甲酰胺倾向于经历 1,5-HAT 过程, 而 2-碘代磺酰胺倾向于 1,7-HAT 过程. 同年, Ratushnyy 等^[15] 将 Pd 催化的 1,5-HAT 与原子转移自由基环化 (atom-transfer radical cyclization, ATRC) 结合, 从烯基碘出发, 经过可见光诱导单电子转移 (single-electron transfer, SET) 生成杂化乙烯基-Pd(I) 自由基对, 经 1,5-HAT 与 5-exo-trig 自由基环化、碘原子迁移, 合成了一系列有价值的碘甲基取代的环戊烷类化合物.

2019 年, Chuentragool 等^[16] 成功将 HAT 与 Heck 反应结合到一起. 反应在可见光照作用下烷基碘与 Pd(0) 反应生成杂化烷基-Pd(I) 自由基对, 然后经 1, *n*-HAT 与 Heck 反应生成烯基化产物, 脱保护后得到具有高度可改性的链烯醇产物. 该反应具有很好的化学选择性, 有效地避免了碘甲基的 Heck 反应、远程去饱和反应, 以及脱卤氢化反应等副反应.

2020 年, Ratushnyy 等^[17] 报道了可见光诱导 Pd 催化的芳基三氟甲磺酸酯的分子内 HAT/环化反应. 该反应通过可见光诱导芳基 C(*sp*²)-O 键断裂生成杂化芳基-Pd(I) 自由基对, 随后进行 1,5-HAT/环化/芳构化, 合成了氧化吡啶衍生物及异吡啶-1-酮衍生物.

1.2 α -胺基-C(*sp*³)-H 功能化

2013 年, TO 等^[18] 研究发现, 钯(II)-卟啉配合物 (PdF₂₀TPP) 可以在可见光下有效驱动 α -胺基苄基 C-H 功能化反应 (图 3a). 在有氧的条件下, 可见光照射 PdF₂₀TPP, N-芳基四氢异喹啉和亲核试剂 (氰化物、硝基甲烷、丙二酸二甲酯、亚磷酸二乙酯和丙酮), 可以得到 α -苄位功能化的叔胺. 该体系也可用于分子内反应. 2017 年, Zhou 等^[19] 报道了可见光驱动的钯催化 α -胺基 C-H 烷基化反应 (图 3b). 作者认为反应中的 Pd(0) 催化剂类似于光氧化还原催化剂, 受到光激发形成激发态, 通过 SET 活化烷基溴, 形成烷基自由基和 Pd(I) 络合物参与反应.

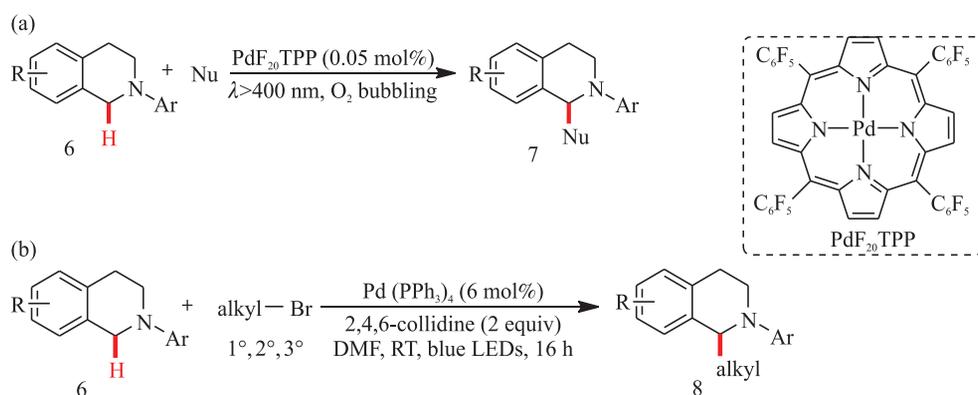


图 3 可见光诱导钯催化的 α -胺基 C-H 官能化^[18-19]

Fig. 3 Visible-light-induced Pd-catalyzed α -C-H functionalization of amines^[18-19]

1.3 对映选择性 α/β -羰基 C(*sp*³)-H 功能化

2014 年, Huo 等^[20] 首次将八面体金属中心手性催化剂 (Δ -IrS) 与光催化相结合, 实现了 2-酰基咪唑对映选择性的 α -烷基化反应 (图 4). 反应所用烷基化试剂为缺电子苄基溴、苯甲酰甲基溴, 在弱碱的参与下, 以非常高的产率 (高达 100%) 和对映选择性 (高达 99%) 得到 α -烷基化产物. 机理研究表明, 催化开始于 2-酰基咪唑 9 与铱催化剂以双齿配位而形成的中间体 11, 经过 α -去质子化, 形成烯醇铱 (III) 中间体

12. 随后,光还原生成的烷基自由基加成到 12 烯醇双键富电子位点上,形成了酮自由基中间体 13. 再经 SET 将 13 氧化为酮,使光敏剂再生,并得到中间体 14. 与原料相比, α -烷基化的空间位阻更大,双齿配位性能更差,因此易于与未反应的原料发生配体交换释放产物. 通过实验的验证,作者认为烯醇铱(III)中间体 12 不仅在催化循环中提供了至关重要的不对称诱导,而且还作为原位生成的活性手性光敏剂,是将不对称催化与光氧化还原循环连接的关键物种.

2015 年, Huo 等^[21-22]利用上述方法实现了 2-酰基咪唑和 2-酰基吡啶对映选择性的 α -三氯甲基化反应. 同年, Meggers 等^[23]也研究了对映选择性的全氟烷基化反应. 以 Δ -或 Λ -IrS2 为催化剂,全氟烷基碘 ($C_nF_{2n+1}I$)或全氟苄基碘 ($C_6F_5CF_2I$)为偶联试剂,在室温光照下反应得到 α -全氟烷基化产物对映选择性高达 99.5%. 接着, Wang 等^[24]又报道了光诱导手性铱催化的对映选择性氧化 α -胺基烷基化反应. 以 N,N-二芳基-N-(三甲基硅烷基)甲胺为偶联试剂, Λ -IrO 为催化剂,在日光灯光照下,于空气氛围中得到 α -胺基烷基化的产物,收率高达 93%,对映选择性高达 98%.

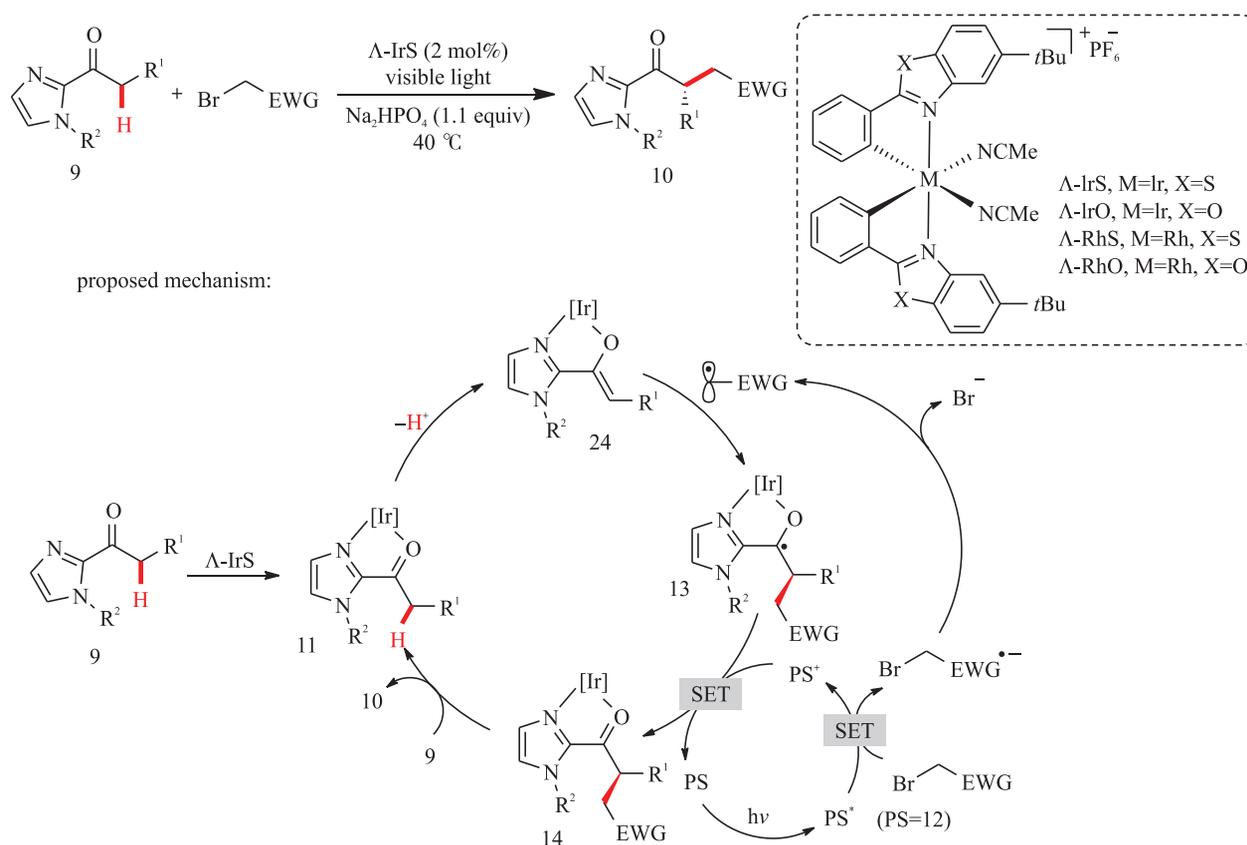


图 4 可见光诱导手性铱催化的对映选择性 α -羰基 C-H 烷基化^[20]

Fig. 4 Visible-light-induced Ir-catalyzed asymmetric α -C-H alkylation^[20]

2015 年, Tan 等^[25]使用同样的策略开发了手性铑 (Λ -RhO) 催化对映选择性的 α -胺基烷基化反应. 在蓝光照射下,以未修饰的 N,N-二烷基芳胺为偶联试剂, Λ -RhO 为催化剂,空气中氧气作为氧化剂,于室温下高效的实现脱氢氧化偶联. 稍后, Shen 等^[26]发现该手性铑催化剂还可以用在 2-酰基咪唑的对映选择性自由基胺化反应. 利用 2,4-二硝基苯基磺酰氧基 (2,4-dinitrophenylsulfonyloxy, ODN)-N-官能化的氨基甲酸酯作为胺基自由源,光照条件下于室温反应得到相应产物产率高达 99%,对映选择性高达 98%. 在相同条件下,利用 Δ -IrO 却未观察到任何产物. 研究表明,与相应的铱催化剂相比,铑催化剂具有更快的配体交换能力,与氮自由基的高反应性和短寿命相匹配.

2019 年, Steinlandt 等^[27]报道了手性双环铑(III) (Λ -RhInd) 催化的 2-酰基咪唑对映选择性的 α -氰基烷基化反应. 在可见光作用下, Λ -RhInd 能够催化 2-酰基咪唑的高对映选择性 α -氰基烷基化.

除了对映选择性 α -C-H 键功能化外, Ma 等^[28]还报道了可见光诱导手性铑催化的 1,2-二烷基化合物与 2-酰基咪唑或 2-酰基吡啶不对称 β -C-H 功能化. 该方法基于铑催化剂 Δ -RhS2,用于构建两个相邻的手

性中心,产物具有高产率(高达 99%)和高立体选择性(>20:1 非对映选择性和>99%对映选择性)。机理研究表明,反应得到中间体后直接吸收可见光产生激发态,与 1,2-二羰基化合物经过 SET 和 β -氢质子转移形成稳定的 β -碳自由基中间体,并形成 α -羟基自由基,然后发生立体控制的自由基-自由基交叉偶联的得到中间体,再经质子化、配体交换得到最终产物。

2 可见光诱导过渡金属催化的 C(sp^2)-H 功能化

2.1 非导向基团辅助的(杂)芳烃 C(sp^2)-H 直接功能化

2017 年,Zhou 等^[19]报道了可见光驱动钯催化吡啶 2-位 C-H 键分子内烷基化反应。该催化体系还适用于杂芳烃与 1-金刚烷基溴的分子间烷基化。该方法为自由基烷基化提供了温和且安全的替代方法,从而避免了使用有机锡或紫外光。

2018 年,Fu 等^[29]报道了可见光诱导金属钯催化的杂芳烃与仲\叔烷基溴的分子间 C-H 烷基化反应。该反应可适用于各种杂芳烃,包括苯并噻吩,吡啶-N-氧化物,苯并恶唑,吡啶,苯并噻唑,咪唑和苯并咪唑。同年,Zhou 等^[30]将该类反应用于缺电子芳烃与烷基卤化物的对位选择性烷基化反应。芳烃的范围和烷基化的位点选择性与经典的 Friedel-Crafts 烷基化相反。

2017 年,Nuhant 等^[31]开发了光诱导锰催化的吡啶与喹啉的 Minisci 型烷基化反应(图 5a)。该反应使用廉价的十羰基二锰($Mn_2(CO)_{10}$)为催化剂,在可见光下, $Mn_2(CO)_{10}$ 均裂产生 $\cdot Mn(CO)_5$ 金属自由基参与反应,为光引发的链自由基机理反应。2018 年,Liang 等^[32]报道了使用连续流动反应装置进行的可见光诱导锰催化的芳基重氮盐与(杂)芳烃的直接芳基化反应(图 5b)。在连续流动反应装置中,30 min 内即可完成(杂)芳环的 C-H 键直接芳基化,为可见光诱导 C-H 官能化在大规模应用中提供了实用价值。

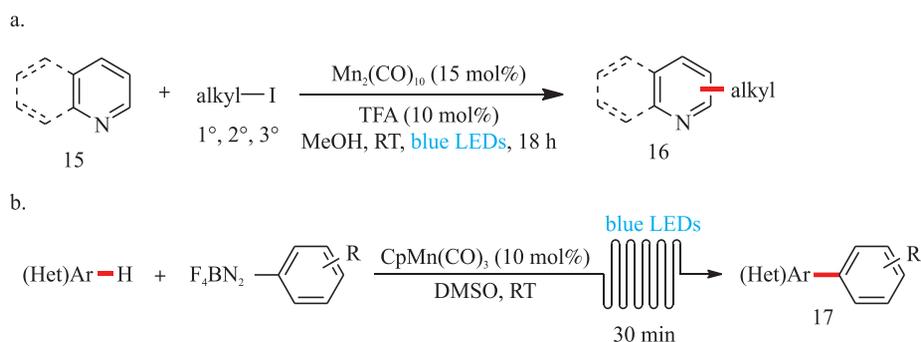


图 5 可见光诱导锰催化的芳基 C-H 的 (a) 烷基化和 (b) 芳基化反应^[31-32]

Fig. 5 Visible-light-induced Mn-catalyzed aryl C-H alkylation and arylation^[31-32]

2018 年,Pal 等^[33]利用强电子给体六元整合配体,开发了两种具有光氧化还原特性的 Co(III)络合物 Co-1 和 Co-2。该络合物在可见光诱导下可以实现多环芳烃的区域选择性 C-H 三氟甲基化。其优良的氧化还原和光物理性质,使其可能成为 Ir 和 Ru 光氧化还原催化剂的良好替代品。

2.2 导向基团辅助的 C(sp^2)-H 功能化

2018 年,Hsu 等^[34]报道了可见光诱导钯催化的含氮原子基团导向的芳烃邻位 C-H 直接芳基化反应(图 6)。该反应中 Pd-CDC 既充当光氧化还原催化剂,又充当交叉偶联催化剂。一方面 Pd-CDC 在吸收光后受到激发,通过 SET 活化了芳基重氮盐,形成芳基自由基和 Pd(III)。另一方面 Pd-CDC 与芳基吡啶发生 C-H 键活化,形成环钯中间体 20,捕获芳基自由基形成 Pd(III) 中间体 21。Pd(III) 与中间体 21 再经过 SET, Pd(III) 还原成 Pd(II), 中间体 21 氧化成 Pd(IV) 中间体 22, 然后发生还原消除得到芳基化产物并完成金属催化循环。

2019 年,Thongpaen 等^[35]报道了可见光诱导 Rh(I) 催化的 2-芳基吡啶类化合物的邻位 C-H 硼化反应。该反应使用 NHC(N-Heterocyclic Carbene)-羧酸盐配位的 Rh(I) 为催化剂,配体的螯合性质对于确保 Rh(I) 络合物的稳定性和提供光催化活性至关重要。

2019 年,Gandeean 等^[36]报道了可见光诱导钌(II)催化的间位 C-H 烷基化反应(图 7, condition A)。以 $[RuCl_2(pcyment)]_2$ 与二苯基磷酸为催化剂,在添加碱 K_2CO_3 的 1,4-dioxane 溶剂中,2-苯基吡啶与仲、叔烷

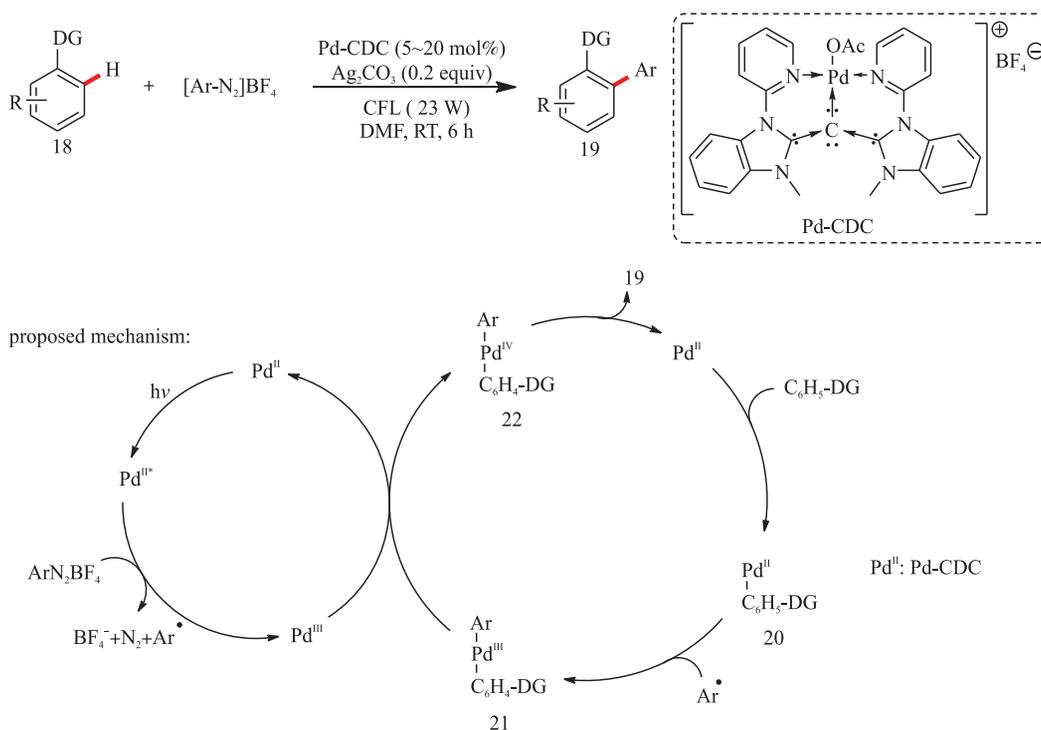


图 6 可见光诱导钯催化的导向 C-H 芳基化^[34]

Fig. 6 Visible-light-induced Pd-catalyzed directed C-H arylation^[34]

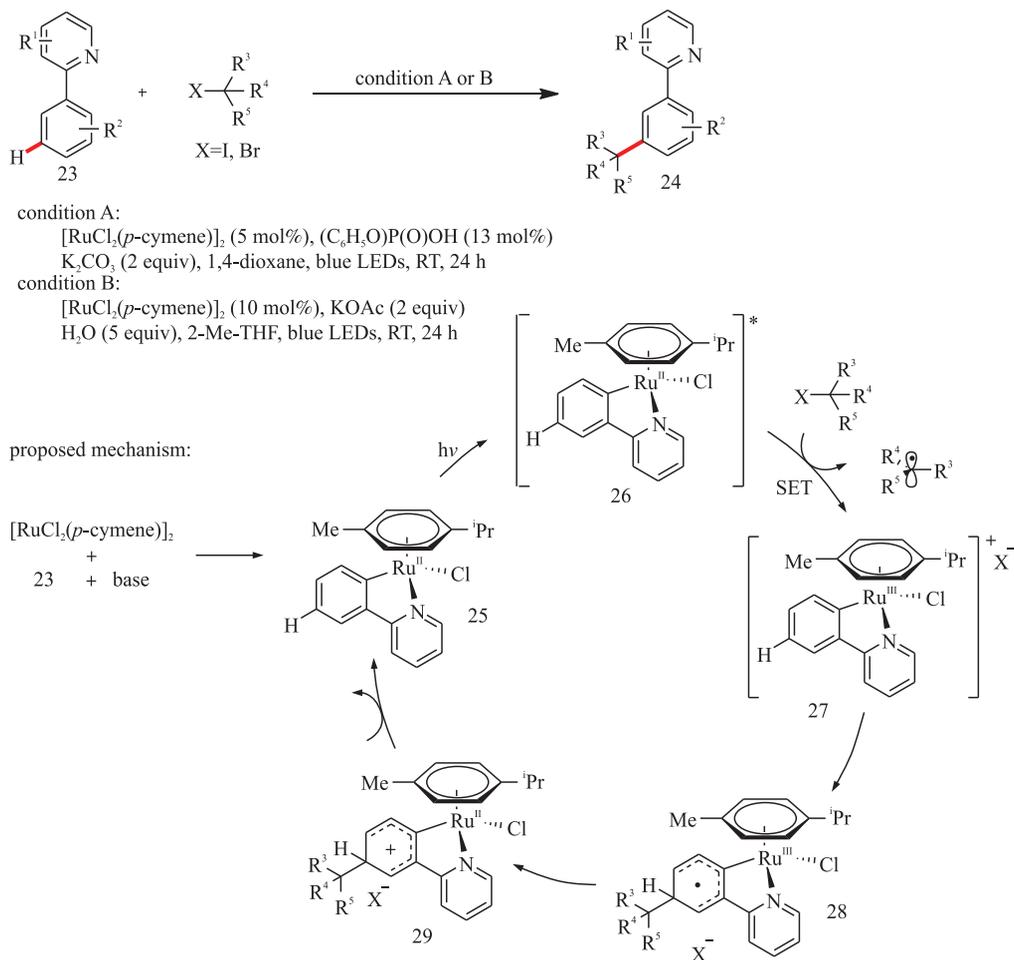


图 7 可见光诱导钌催化的 2-芳基吡啶的间位 C-H 烷基化^[36-37]

Fig. 7 Visible-light-induced Ru-catalyzed meta-relative C-H alkylation^[36-37]

基溴在蓝光照射下发生间位选择性 C-H 烷基化. 几乎同时 Sagadevan 等^[37]也报道了相似的反应(图 7, condition B),当伯烷基卤化物为偶联试剂时,烷基化的位点发生在邻位而不是间位. 钌二聚体经过碱辅助的导向 C-H 活化/环金属化形成环 Ru(II) 中间体 25,经蓝光激发后与烷基卤发生 SET 产生烷基自由基和 Ru(III) 中间体 27,烷基自由基区域选择性地进攻中间体 27 对位形成中间体 28,再发生配体到金属的电荷转移(ligand-to-metal charge transfer, LMCT)以生成 Ru(II) 中间体 29,最后芳构化、配体交换释放间位 C-H 烷基化产物.

2020 年, Sadadevan 等^[38]报道了可见光诱导钌(II)催化的邻位 C-H 芳基化. 动力学实验表明,在可见光照射下,钌催化剂中 p-cymene 配体发生解离,并促进了反应的进行. 光照 on/off 实验表明,反应需要在持续的光照下才能转化. 催化前体 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ 先发生 C-H 键活化,然后在可见光作用下脱去 p-cymene 配体,后再一次发生 C-H 键活化形成了 Ru(II) 双环金属化中间体,其与卤代芳烃氧化加成生成 Ru(IV) 中间体,最后经还原消除完成催化循环,整个循环是经过 Ru(II)-Ru(IV)-Ru(II) 的过程. 随后, Korvorapun 等^[39]也报道了相关反应. 理论计算表明,催化循环是通过 Ru(II)-Ru(III)-Ru(IV)-Ru(II) 来实现的. 可见光在反应中除了促进 p-cymene 配体的脱落,还激发了 Ru(II) 双环金属化中间体,促使其发生单电子转移形成 Ru(III) 中间体和芳基自由基.

3 结论

本综述讨论的可见光诱导过渡金属催化 C-H 功能化,不同于传统的光催化剂催化或过渡金属光氧化还原催化双催化体系,它利用过渡金属络合物吸收可见光将光能转化为化学能的同时又参与化学键的断裂与形成实现催化循环. 与传统的基态过渡金属催化相比,激发态的过渡金属展现出独特的反应特性,使反应条件更温和,底物范围更广,选择性更好. 可见光诱导过渡金属催化 C-H 功能化仍处于初期发展阶段,当前研究主要集中在利用杂化芳基/烷基-Pd(I) 自由基对物种开发的远程 C(sp^3)-H 功能化、C(sp^2)-H 烷基化,手性双环金属铈/铈催化的对映选择性 α/β -羰基 C(sp^3)-H 功能化,及近期报道的可见光诱导过渡金属 Ru/Rh 催化导向芳基 C(sp^2)-H 功能化. 该反应主要用于 C-H 键到 C-C 键的转化,而涉及 C-H 键到 C-X 键的转化极少;可参与的有机化合物一般需要有特定结构,其适用性受到一定的局限. 从目前的报道可以看出,激发态的过渡金属催化活性很大方面受到配体环境的影响,通过设计合成特定配体结构来调控过渡金属络合物的光反应活性将是拓展该领域的研究方向之一. 此外,反应机理的深入探究,新的对映选择性催化方法的开发,新的 C-H 功能化反应类型的发展也将是今后研究的主要方向.

[参考文献]

- [1] MAGANO J, DUNETZ J R. Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals[J]. Chemical reviews, 2011, 111(3): 2177-2250.
- [2] YANG M, LI J, CHEN P R. Transition metal-mediated bioorthogonal protein chemistry in living cells[J]. Chemical society reviews, 2014, 43(18): 6511-6526.
- [3] 俞星辰, 肖亚平, 韩维. 铁催化过氧化氢氧化端炔合成羧酸类化合物[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2020, 43(2): 29-33.
- [4] ARIAS-ROTONDO D M, MCCUSKER J K. The photophysics of photoredox catalysis: a road map for catalyst design[J]. Chemical society reviews, 2016, 45(21): 5803-5820.
- [5] ROMERO N A, NICEWICZ D A. Organic photoredox catalysis[J]. Chemical reviews, 2016, 116(17): 10075-10166.
- [6] SHAW M H, TWILTON J, MACMILLAN D W. Photoredox catalysis in organic chemistry[J]. Journal of organic chemistry, 2016, 81(16): 6898-6926.
- [7] SKUBI K L, BLUM T R, YOON T P. Dual catalysis strategies in photochemical synthesis[J]. Chemical reviews, 2016, 116(17): 10035-10074.
- [8] WANG C S, DIXNEUF P H, SOULE J F. Photoredox catalysis for building C-C bonds from C(sp^2)-H bonds[J]. Chemical reviews, 2018, 118(16): 7532-7585.
- [9] PARASRAM M, GEVORGYAN V. Visible light-induced transition metal-catalyzed transformations: beyond conventional

- photosensitizers[J]. *Chemical society reviews*, 2017, 46(20):6227–6240.
- [10] CHENG W M, SHANG R. Transition metal-catalyzed organic reactions under visible light: recent developments and future perspectives[J]. *ACS catalysis*, 2020, 10(16):9170–9196.
- [11] HUANG X, MEGGERS E. Asymmetric photocatalysis with bis-cyclometalated rhodium complexes[J]. *Accounts of chemical research*, 2019, 52(3):833–847.
- [12] PARASRAM M, CHUENTRAGOOL P, SARKAR D, et al. Photoinduced formation of hybrid aryl Pd-radical species capable of 1,5-HAT: selective catalytic oxidation of silyl ethers into silyl enol ethers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(20):6340–6343.
- [13] PARASRAM M, CHUENTRAGOOL P, WANG Y, et al. General, auxiliary-enabled photoinduced Pd-catalyzed remote desaturation of aliphatic alcohols[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(42):14857–14860.
- [14] CHUEN-TRAGOOL P, PARASRAM M, SHI Y, et al. General, mild, and selective method for desaturation of aliphatic amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(7):2465–2468.
- [15] RATUSHNYI M, PARASRAM M, WANG Y, et al. Palladium-catalyzed atom-transfer radical cyclization at remote unactivated C(sp^3)-H sites: hydrogen-atom transfer of hybrid vinyl palladium radical intermediates[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2018, 57(10):2712–2715.
- [16] CHUEN-TRAGOOL P, YADAGIRI D, MORITA T, et al. Aliphatic radical relay heck reaction at unactivated C(sp^3)-H sites of alcohols[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2019, 58(6):1794–1798.
- [17] RATUSHNYI M, KVASOV N, SARKAR S, et al. Visible-light-induced palladium-catalyzed generation of aryl radicals from aryl triflates[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2020, 59(26):10316–10320.
- [18] TO W P, LIU Y, LAU T C, et al. A robust palladium(II)-porphyrin complex as catalyst for visible light induced oxidative C-H functionalization[J]. *Chemistry—a European journal*, 2013, 19(18):5654–5664.
- [19] ZHOU W J, CAO G M, SHEN G, et al. Visible-light-driven palladium-catalyzed radical alkylation of C-H bonds with unactivated alkyl bromides[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2017, 56(49):15683–15687.
- [20] HUO H, SHEN X, WANG C, et al. Asymmetric photoredox transition-metal catalysis activated by visible light[J]. *Nature*, 2014, 515(7525):100–103.
- [21] HUO H, WANG C, HARMS K, et al. Enantioselective, catalytic trichloromethylation through visible-light-activated photoredox catalysis with a chiral iridium complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(30):9551–9554.
- [22] FERNANDEZ-ALVAREZ V M, MASERAS F. Computational characterization of the mechanism for the light-driven catalytic trichloromethylation of acylpyridines[J]. *Organic & biomolecular chemistry*, 2017, 15(40):8641–8647.
- [23] MEGGERS E, HUO H, HUANG X, et al. Visible-light-activated enantioselective perfluoroalkylation with a chiral iridium photoredox catalyst[J]. *Synlett*, 2015, 27(5):749–753.
- [24] WANG C, ZHENG Y, HUO H, et al. Merger of visible light induced oxidation and enantioselective alkylation with a chiral iridium catalyst[J]. *Chemistry—a European journal*, 2015, 21(20):7355–7359.
- [25] TAN Y, YUAN W, GONG L, et al. Aerobic asymmetric dehydrogenative cross-coupling between two C(sp^3)-H groups catalyzed by a chiral-at-metal rhodium complex[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2015, 54(44):13045–13048.
- [26] SHEN X, HARMS K, MARSCH M, et al. A rhodium catalyst superior to iridium congeners for enantioselective radical amination activated by visible light[J]. *Chemistry—a European journal*, 2016, 22(27):9102–9105.
- [27] STEINLANDT P S, ZUO W, HARMS K, et al. Bis-cyclometalated indazole chiral-at-rhodium catalyst for asymmetric photoredox cyanoalkylations[J]. *Chemistry—a European journal*, 2019, 25(67):15333–15340.
- [28] MA J, ROSALES A R, HUANG X, et al. Visible-light-activated asymmetric beta-C-H functionalization of acceptor-substituted ketones with 1,2-Dicarbonyl compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(48):17245–17248.
- [29] FU Y, SHANG R, WANG G Z. Irradiation-induced palladium-catalyzed direct C-H alkylation of heteroarenes with tertiary and secondary alkyl bromides[J]. *Synthesis*, 2018, 50(15):2908–2914.
- [30] JIAO Z, LIM L H, HIRAO H, et al. Palladium-catalyzed para-selective alkylation of electron-deficient arenes[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2018, 57(21):6294–6298.
- [31] NUHANT P, ODERINDE M S, GENOVINO J, et al. Visible-light-initiated manganese catalysis for C-H alkylation of heteroarenes: applications and mechanistic studies[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2017, 56(48):15309–15313.
- [32] LIANG Y F, STEINBOCK R, YANG L, et al. Continuous visible-light photoflow approach for a manganese-catalyzed(Het)arene C-H arylation[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2018, 57(33):10625–10629.

- [33] PAL A K, LI C, HANAN G S, et al. Blue-emissive cobalt(III) complexes and their use in the photocatalytic trifluoromethylation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2018, 57(27): 8027–8031.
- [34] HSU Y C, WANG V C, AU-YEUNG K C, et al. One-pot tandem photoredox and cross-coupling catalysis with a single palladium carbodicarbene complex[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2018, 57(17): 4622–4626.
- [35] THONGPAEN J, MANGUIN R, DORCET V, et al. Visible light induced rhodium(I)-catalyzed C-H borylation[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2019, 58(43): 15244–15248.
- [36] GANDEEPAN P, KOELLER J, KORVORAPUN K, et al. Visible-light-enabled ruthenium-catalyzed meta-C-H alkylation at room temperature[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2019, 58(29): 9820–9825.
- [37] SAGADEVAN A, GREANEY M F. meta-selective C-H activation of arenes at room temperature using visible light: dual-function ruthenium catalysis[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2019, 58(29): 9826–9830.
- [38] SAGADEVAN A, CHARITOU A, WANG F, et al. Ortho C-H arylation of arenes at room temperature using visible light ruthenium C-H activation[J]. *Chemical science*, 2020, 11(17): 4439–4443.
- [39] KORVORAPUN K, STRUWE J, KUNIYIL R, et al. Photo-induced ruthenium-catalyzed C-H arylations at ambient temperature[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2020, 59(41): 18103–18109.

[责任编辑:顾晓天]